


Metallocenes containing benzocondensed indenyl derivatives as ligands, process for their preparation and their use as catalysts.

Patent Number: EP0549900, B1
 Publication date: 1993-07-07
 Inventor(s): ROHRMANN JUERGEN DR (DE); DOLLE VOLKER DR (DE); WINTER ANDREAS DR (DE); KUEBER FRANK DR (DE)
 Applicant(s): HOECHST AG (DE)
 Requested Patent: CA2084017
 Application Number: EP19920120287 19921127
 Priority Number(s): DE19914139595 19911130
 IPC Classification: C07F17/00; C08F4/602
 EC Classification: C07F17/00; C07C49/675; C08F10/00+4/64R2B4
 Equivalents: AU2972892, AU651915, ES2093166T, JP3371118B2, JP6184179, RU2098423, ZA9209213
 Cited Documents: EP0185918; EP0320762; EP0426643

Abstract

A very active catalyst system for olefin polymerization consists of a co-catalyst, preferably an aluminoxane, and a metallocene of the formula  in which preferably M<1> denotes Zr or Hf, R<1> and R<2> denote halogen or alkyl, R<3> denotes alkyl, R<4> to R<10> denote alkyl or hydrogen and R<11> denotes a (subst.) alkylene or hetero atom bridge.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Description

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Metallocene mit benzokondensierten Indenylderivaten als Liganden, die sehr vorteilhaft als Katalysatorkomponenten bei der Herstellung von Polyolefinen mit hoher Isotaktizität, enger Molmassenverteilung und hoher Molmasse verwendet werden können.

Polyolefine mit hoher Molmasse besitzen insbesondere Bedeutung für die Herstellung von Folien, Platten oder Groshohlkörpern wie z.B. Rohre oder Formteile.

Aus der Literatur ist die Herstellung von Polyolefinen mit löslichen Metallocenverbindungen in Kombination mit Aluminoxanen oder anderen Kokatalysatoren, die aufgrund ihrer Lewis-Acidität das neutrale Metallocen in ein Kation überführen und stabilisieren können, bekannt.

Beispielsweise wurde eine spezielle Voraktivierungsmethode des Metallocens mit einem Aluminoxan vorgeschlagen, welche zu einer beachtlichen Steigerung der Aktivität des Katalysatorsystems und zu einer deutlichen Verbesserung der Kornmorphologie des Polymeren führt (vgl. DE 37 26 067). Die Voraktivierung erhöht zwar die Molmasse, jedoch ist keine wesentliche Steigerung erreichbar.

Eine weitere, aber noch nicht ausreichende, Steigerung der Molmasse konnte durch Verwendung speziell heteroatomverbrückter Metallocene bei hoher Metallocenaktivität realisiert werden (EP-A 0 336 128).

Weiterhin sind Katalysatoren auf Basis Ethylenbisindenylhafniumdichlorid und Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdichlorid und Methylaluminoxan bekannt, mit denen durch Suspensionspolymerisation höhermolekulare Polypropylene hergestellt werden können (vgl. J.A. Ewen et al., J. Am.Chem.Soc. 109 (1987) 6544). Unter technisch relevanten Polymerisationsbedingungen ist jedoch die Kornmorphologie der derart erzeugten Polymeren nicht befriedigend und die Aktivität der eingesetzten Katalysatoren vergleichsweise gering. Verbunden mit den hohen Katalysatorkosten ist somit mit diesen Systemen eine kostengünstige Polymerisation nicht möglich.

Eine deutliche Steigerung der Molmasse konnte durch die Verwendung von Metallocenen erreicht werden, bei denen die durch eine Brücke fixierten aromatischen pi 4-Stellung (DE-P 41 28 238.8) Substituenten tragen.

Unter dem Zwang grosstechnisch kostengünstiger Produktion muss bei möglichst hohen Reaktionstemperaturen polymerisiert werden, da bei höheren Polymerisationstemperaturen die entstehende Polymerisationswärme mit weniger Kühlmedium abgeführt werden kann und daher mit einer deutlich geringeren Dimensionierung des Kühlwasserkreislaufes realisierbar ist.

Die letztgenannten Metallocene mit Substituenten in 2- bzw. 2- und 4-Stellung zur Brücke sind in dieser Hinsicht bei 70 DEG C Polymerisationstemperatur bereits sehr leistungsfähig, trotzdem sind die erzielbaren Molmassen bei technisch relevanten Polymerisationstemperaturen (z.B. 70 DEG C) für viele technische Anwendungen wie beispielsweise die Herstellung von Polymeren für Rohre und Groshohlkörper sowie spezielle Fasern noch zu gering.

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren bzw. ein Katalysatorsystem zu finden, das Polymere mit guter Kornmorphologie und hoher Molmasse in grosser Ausbeute erzeugt. Durch Verwendung von Wasserstoff als Molmassenregler kann dann die gesamte Molmassenpalette mit nur einem Metallocen abgedeckt werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Metallocene mit speziellen Indenylderivaten als Liganden geeignete Katalysatoren

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184179

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 7 F 17/00

C 0 8 F 4/42

10/00

識別記号

M F G

庁内整理番号

7537-4H

7242-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数12(全 19 頁)

(21)出願番号 特願平4-319099

(22)出願日 平成4年(1992)11月27日

(31)優先権主張番号 P 4 1 3 9 5 9 5 : 6

(32)優先日 1991年11月30日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590000145

ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル

ト・アム・マイン (番地なし)

(72)発明者 ユルゲン・ロールマン

ドイツ連邦共和国、ケルクハイム/タウヌ

ス、ハインブフアド、5

(72)発明者 フォルカー・ドーレ

ドイツ連邦共和国、ケルクハイム/タウヌ

ス、ハツテルスハイマー・ストラーセ、15

(74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

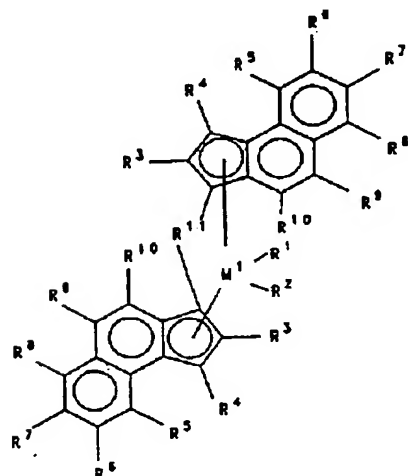
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 配位子としてベンゼン融合したインデニル誘導体を持つメタロセン、その製造方法および触媒としてのその用途

(57)【要約】

【構成】 助触媒、殊にアルミノキサン、および式 I

【化1】



(I)

であり、 $R^4 \sim R^{10}$ はアルキルまたは水素原子でありそして R^{11} は置換されたアルキレンまたはハロゲン原子ブリッジである。]で表されるメタロセンとより成る、オレフィン重合の為の非常に有効な触媒系。

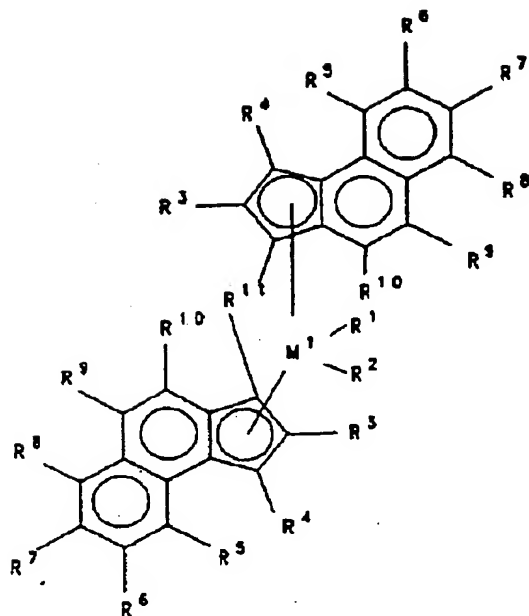
【効果】 この触媒系は、新規の助触媒に関し、高分子量のアイソタクチックポリオレフィンを製造するのに適する。

【式中、殊に M^1 はZrまたはHfであり、 R^1 および R^2 はハロゲンまたはアルキルであり、 R^3 はアルキル

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式I

【化1】



(I)

〔式中、 M^1 は周期律表の第IVb、第Vbまたは第VIB族の金属であり、

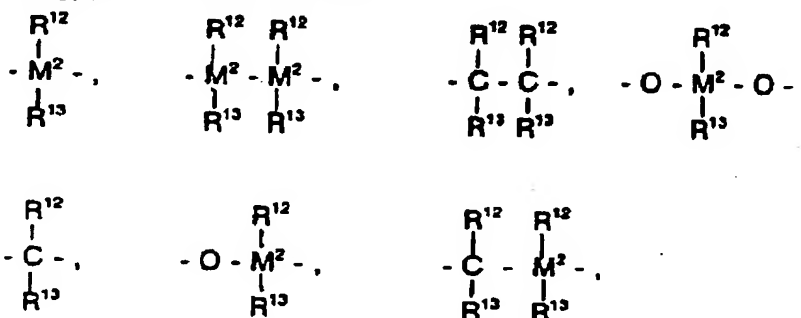
R^1 および R^2 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数6～10のアリールオキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、OH基またはハロゲン原子であり、

残基 R^3 は互いに同じでも異なってもよく、水素原

子、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基または $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-OSiR_3$ 、 $-SiR_3$ または $-PR_2$ 基であり、その際 R はハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基であり、

$R^4 \sim R^{10}$ は R^3 について示した意味を有するかまたは隣接の $R^4 \sim R^{10}$ がそれらの結合する原子と一緒に、芳香族または脂肪族環を形成しそして R^{11} は

【化2】



$=BR^{12}$ 、 $=AlR^{12}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{12}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{12}$ または $=P(O)R^{12}$ であり、その際 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のフルオロアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数6～10のフルオロアリール

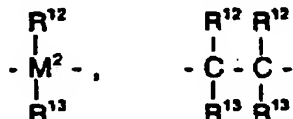
基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基または炭素原子数7～40のアルキルアリール基であるかまたは R^{12} と R^{13} とはそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよく、そして M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫である。〕で表される化合

3

物。

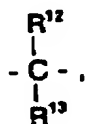
【請求項2】 式I中、 M^1 はジルコニウムまたはハフニウムであり、 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なっているいてもよく、 $(C_1 \sim C_3)$ -アルキル基またはハロゲン原子であり、残基 R^3 は互いに同じで、 $(C_1 \sim C_4)$ -アルキル基であり、 $R^4 \sim R^{10}$ は互いに同じでも異なっているいてもよく、水素原子または $(C_1 \sim C_4)$ -アルキル基であり、そして R^{11} は

【化3】



または

【化4】



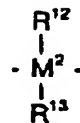
で表される残基であり、但し M^2 は珪素でありそして R^{12} と R^{13} は互いに同じでも異なっているいてもよく、炭素原子数1~4のアルキルまたは炭素原子数6~10のアリール基である、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】 式I中、置換基 R^4 と R^{10} とが水素原子でありそして $R^5 \sim R^9$ は互いに同じでも異なっているいてもよく、水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基である請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】 式I中、 M^1 はジルコニウムであり、 R^1 および R^2 は互いに同じで塩素原子であり、残基 R^3 は互いに同じで $C_1 \sim C_4$ -アルキル基であり、 R^4 と R^{10} は水素原子であり $R^5 \sim R^9$ は同じでも異なっているいてもよく、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル基または水素原子でありそして R^{11} は

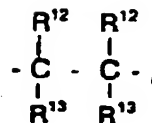
4

【化5】



または

【化6】

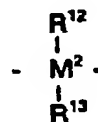


で表される残基であり、但し M^2 は珪素でありそして R^{12} と R^{13} は互いに同じでも異なっているいてもよく、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルまたは $C_6 \sim C_{10}$ -アリーール基である、請求項1~3のいずれか一つに記載の化合物。

【請求項5】 式I中、 M^1 はジルコニウムであり、 R^1 および R^2 は塩素原子であり、残基 R^3 はメチルであり、 $R^4 \sim R^{10}$ は水素原子でありそして R^{11} は

20

【化7】



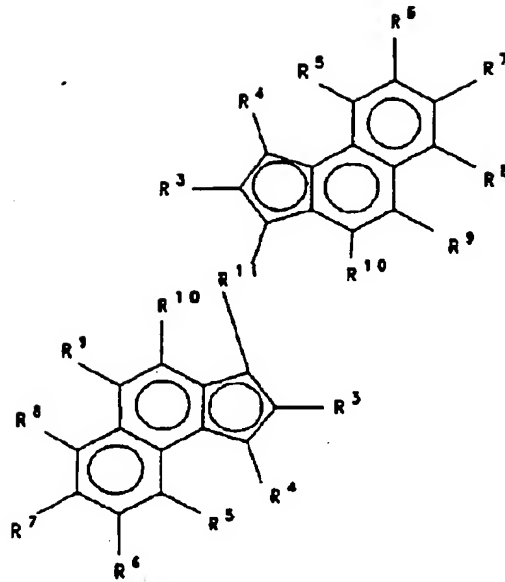
で表される残基であり、但し M^2 は珪素でありそして R^{12} と R^{13} は互いに同じでも異なっているいてもよく、メチルまたはフェニルである、請求項1~4のいずれか一つに記載の化合物。

【請求項6】 ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) -ジルコニウム-ジクロライド。

【請求項7】 式IV

【化8】

30



(IV)

〔式中、残基 $R^3 \sim R^{11}$ は式Iに記載の意味を有しそして M^3 はアルカリ金属、好ましくはリチウムである。〕
で表される化合物を式V

$M^1 X_4$ (V)

〔式中、 M^1 は式Iに記載の意味を有しそしてXはハロゲン、好ましくは塩素原子である。〕で表される化合物と反応させそして場合によっては、得られる反応生成物から誘導することを特徴とする、請求項1～6のいずれか一つに記載の式Iの化合物の製造方法。

【請求項8】 式

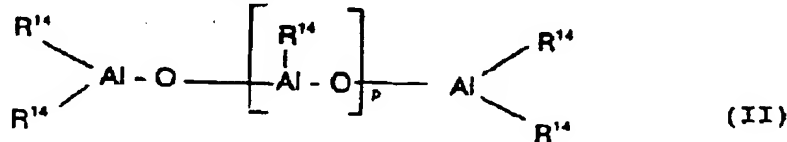
$R^a - CH=CH - R^b$

〔式中、 R^a および R^b は互いに同じでも異なっている

もよく、水素原子または炭素原子数1～14の炭化水素基であるかまたは R^a および R^b はそれらが結合する原子と一緒に環を形成し得る。〕で表されるオレフィンを溶液状態で、懸濁状態でまたは気相で $-60 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度、0.5～100barの圧力のもとで遷移金属化合物としてのメタロセンと助触媒から形成される触媒の存在下に重合または共重合することによってオレフィンポリマーを製造する方法において、メタロセンとして請求項1～6のいずれか一つに記載の化合物を使用することを特徴とする、上記方法。

【請求項9】 助触媒として式II

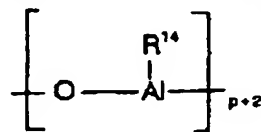
〔化9〕



(II)

〔式中、 R^{14} は互いに同じでも異なっているもよく、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基、ベンジル基または水素原子でありそしてpは2～50の整数

である。〕で表される線状の種類および/または式III
〔化10〕



(III)

〔式中、 R^{14} およびpは上記の意味を有する。〕で表される環状の種類のアルミノキサンを用いる請求項8に記載の方法。

【請求項10】 助触媒としてメチルアルミノキサンを用いる請求項8または9に記載の方法。

【請求項11】 式Iのメタロセンを重合反応で使用する

る前に式IIおよび/またはIIIのアルミノキサンにて予備活性化する請求項9または10に記載の方法。

【請求項12】 請求項1～6のいずれか一つに記載の式Iのメタロセンをオレフィン重合において触媒成分として用いる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高アイソタクチシティ、狭い分子量範囲および高分子量を持つポリオレフィンを製造する際の触媒成分として非常に有利に使用できる、配位子としてベンゾ融合したインデニル誘導体を持つ新規のメタロセンに関する。

【0002】

【従来の技術】高分子量のポリオレフィンは、フィルム、シートまたは大きな中空製品、例えばパイプ類または成形体の製造に特に重要である。

【0003】可溶性メタロセン化合物をアルミノキサンまたはそれらのルイス酸性の為に中性メタロセンをカチオンに転化することができ且つそれを安定化できる他の助触媒と組合せて使用するポリオレフィンの製法は文献から公知である。

【0004】例えば、触媒系の活性を著しく向上させてそしてそしてポリマーの粒度形態を本質的に改善する、アルミノキサンを用いてのメタロセンの特別な予備活性化法が提案されている（ドイツ特許第3,726,067号明細書）。この予備活性化は分子量を増加させるが、本質的な増加は達成できない。

【0005】高メタロセン活性の特別なヘテロ原子ブリッジのメタロセンを使用することによって、更なる——しかし未だ不十分な——分子量増加が実現できる（ヨーロッパ特許出願公開第0,336,128号明細書）。

【0006】エチレン-ビス-インデニル-ハフニウム-ジクロライドおよびエチレン-ビス-（4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル）-ハフニウム-ジクロライドおよびメチルアルミノキサンを基礎とする触媒は比較的高分子量のポリプロピレンを懸濁重合によって製造でき、更に公知でもある〔J. A. Ewen等、J. Am. Chem. Soc. 109（1987）、6544参照〕。しかしながら工業的に適切な重合条件のもとでは、このように製造されるポリマーの粒子形態は不満足でありそして使用する触媒の活性が比較的に低い。高い触媒費用の関係で、これらの系を用いたのでは

費用の掛からない重合が不可能である。

【0007】ブリッジによって固定されている芳香族 π -配位子が2-位に置換基を持つ（ドイツ特許第4,035,886,0号明細書）または2-および4-位に置換基を持つ（ドイツ特許第4,128,238,8号明細書）メタロセンを使用することによって分子量の著しい増加を達成することが可能である。

【0008】工業的大規模で費用を掛けずに生産することが強制されており、重合はできるだけ高い温度で実施しなければならない。何故ならば比較的高い重合温度では生じる重合熱を少ない冷却媒体で除くことができそしてそれ故に重合を著しく小さい寸法の冷却水循環系で実現し得るからである。

【0009】ブリッジに対して2-または2-および4-位に置換基を持つ最後に挙げたメタロセンは70℃の重合温度でこれに関して既に非常に有効であるが、工業的に適切な重合温度（例えば70℃）で達成できる分子量は多くの工業的用途にとって、例えばパイプ類および大きい中空体製品並びに特別な繊維の製造には未だ小さ過ぎる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】それ故に、本発明の課題は、良好な粒度形態および高分子量のポリマーを高収率で製造する方法または触媒系を見出すことである。分子量の全範囲を、分子量調整剤として水素を使用して一種類のメタロセンだけでカバーすることができる。

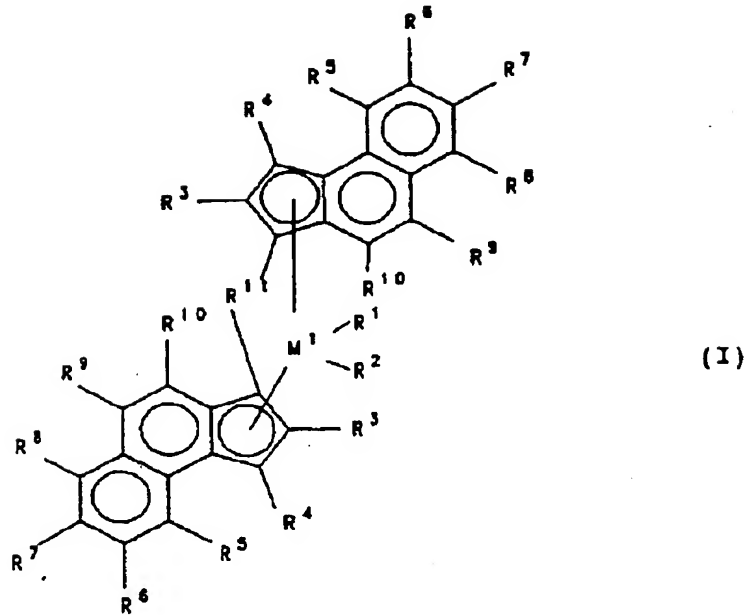
【0011】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに本発明者は、配位子として特殊なインデニル誘導体を持つメタロセンが特に高分子量のアイソタクチック-ポリオレフィンを製造するのに適する触媒（触媒成分）であることを見出した。

【0012】従って本発明は、式I

【0013】

【化11】

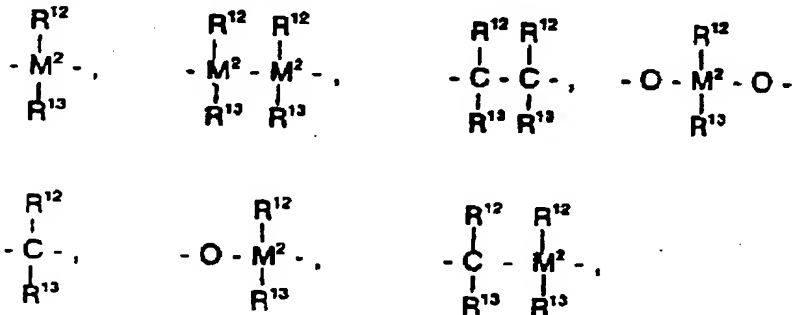


【0014】〔式中、 M^1 は周期律表の第IVb、第Vbまたは第VIb 族の金属であり、 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数6～10のアリールオキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、OH基またはハロゲン原子であり、残基 R^3 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化されてい

20 もよい炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基または $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-OSiR_3$ 、 $-SiR_3$ または $-PR_2$ 基であり、その際 R はハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基であり、 $R^4 \sim R^{10}$ は R^3 について示した意味を有するかまたは隣接の $R^4 \sim R^{10}$ がそれらの結合する原子と一緒に、芳香族または脂肪族環を形成しそして R^{11} は

【0015】

〔化12〕



【0016】 $=BR^{12}$ 、 $=AlR^{12}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{12}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{12}$ または $=P(O)R^{12}$ であり、その際 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のフルオロアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数6～10のフルオロアリール基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～4

0のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基または炭素原子数7～40のアルキルアリール基であるかまたは R^{12} と R^{13} とはそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよく、そして M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫である。〕で表される化合物に関する。

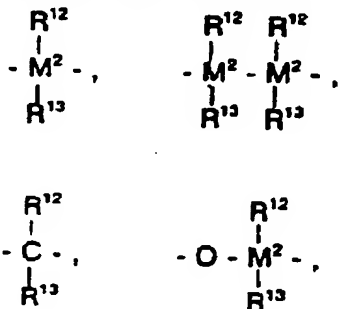
【0017】アルキル基は直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル基であり、そしてハロゲン（ハロゲン化）は弗素原子、塩素原子、臭素原子または沃素原子、特に弗素

11

原子または塩素原子である。

【0018】二つのインデニル配位子の置換基 $R^4 \sim R^{10}$ は、同じ記号であっても、異なってもよい(R^3 の規定参照)。式I中、 M^1 は周期律表の第IVb、第Vbまたは第VIb族の金属であり、例えばチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンまたはタングステン、特にジルコニウム、ハフニウムまたはチタニウムである。

【0019】 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、好ましくは $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルコキシ基、好ましくは $C_1 \sim C_3$ のアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{10}$ 、殊に $C_6 \sim C_8$ のアリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ 、殊に $C_6 \sim C_8$ のアリールオキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ 、殊に $C_2 \sim C_4$ のアルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ 、殊に $C_7 \sim C_{10}$ のアリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{40}$ 、殊に $C_7 \sim C_{12}$ のアルキルアリール基、 $C_8 \sim C_{40}$ 、殊に $C_8 \sim C_{12}$ のアリー



【0023】 $=BR^{12}$ 、 $=AlR^{12}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{12}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{12}$ であり、その際 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、殊に炭素原子数1~4のアルキル基、特にメチル基、炭素原子数1~10のフルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基、炭素原子数6~10のアリール基、好ましくは炭素原子数6~8のアリール基、炭素原子数6~10のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、好ましくは炭素原子数1~4のアルコキシ基、特にメトキシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、好ましくは炭素原子数2~4のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、好ましくは炭素原子数7~10のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基、好ましくは炭素原子数8~12のアリールアルケニル基または炭素原子数7~40のアルキルアリール基、好ましくは炭素原子数7~12のアルキルアリール基であるかまたは R^{12} と R^{13} とはそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよい。

【0024】 M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫、特に

12

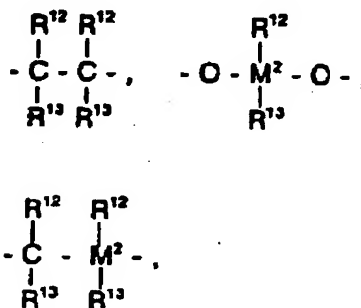
ルアルケニル基またはハロゲン原子、殊に塩素原子である。

【0020】残基 $R^3 \sim R^{10}$ は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、殊に弗素原子、塩素原子または臭素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1~10のアルキル基、殊に炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基、殊に6~8のアリール基または $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-OSiR_3$ 、 $-Si_3$ または $-PR_2$ 基であり、その際 R はハロゲン原子、殊に塩素原子、または炭素原子数1~10のアルキル基、好ましくは炭素原子数1~3のアルキル基、または炭素原子数6~10のアリール基、殊に6~8のアリール基である。

【0021】 R^{11} は

【0022】

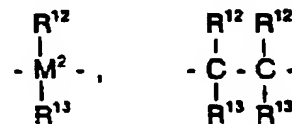
【化13】



珪素またはゲルマニウムである。式Iの化合物において、 M^1 はジルコニウムまたはハフニウムであり、 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なってもよく、 $C_1 \sim C_3$ -アルキルまたはハロゲン原子であり、残基 R^3 は互いに同じであり、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルであり、 $R^4 \sim R^{10}$ は互いに同じでも異なってもよく、水素原子または $C_1 \sim C_4$ -アルキルであり、そして R^{11} は

【0025】

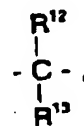
【化14】



【0026】または

【0027】

【化15】



50

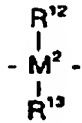
13

【0028】で表される残基であり、但し M^2 は珪素でありそして R^{12} と R^{13} は互いに同じでも異なってもよく、炭素原子数1~4のアルキルまたは炭素原子数6~10のアリール基であるのが特に有利である。

【0029】更に有利な化合物Iは、置換基 R^4 と R^{10} とが水素原子でありそして $R^5 \sim R^9$ は炭素原子数1~4のアルキルまたは水素原子であるそれである。特に、 M^1 はジルコニウムであり、 R^1 および R^2 は互いに同じで塩素原子であり、残基 R^3 は互いに同じで $C_1 \sim C_4$ -アルキルであり、 R^4 と R^{10} は水素原子であり $R^5 \sim R^9$ は同じでも異なってもよく、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル基または水素原子でありそして R^{11} は

【0030】

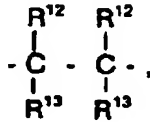
【化16】



【0031】または

【0032】

【化17】



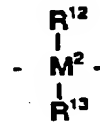
14

【0033】で表される残基であり、但し M^2 は珪素でありそして R^{12} と R^{13} は互いに同じでも異なってもよく、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルまたは $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基である。

【0034】式Iの特に有利な化合物は M^1 がジルコニウムであり、 R^1 および R^2 が塩素原子であり、 R^3 がメチルであり、 $R^4 \sim R^{10}$ が水素原子でありそして R^{11} は

【0035】

【化18】

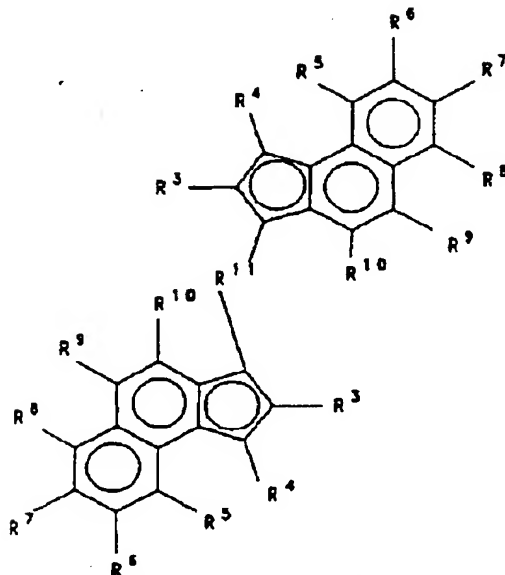


【0036】で表される残基であり、但し M^2 は珪素でありそして R^{12} と R^{13} は互いに同じでも異なってもよく、メチルまたはフェニルであり、特に有利な化合物Iを実施例に記載してある。

20 【0037】本発明は更に、式IV

【0038】

【化19】



(IV)

【0039】〔式中、残基 $R^3 \sim R^{11}$ は式Iに記載の意味を有しそして M^3 はアルカリ金属、好ましくはリチウムである。〕で表される化合物を式V

 $M^1 X_4$

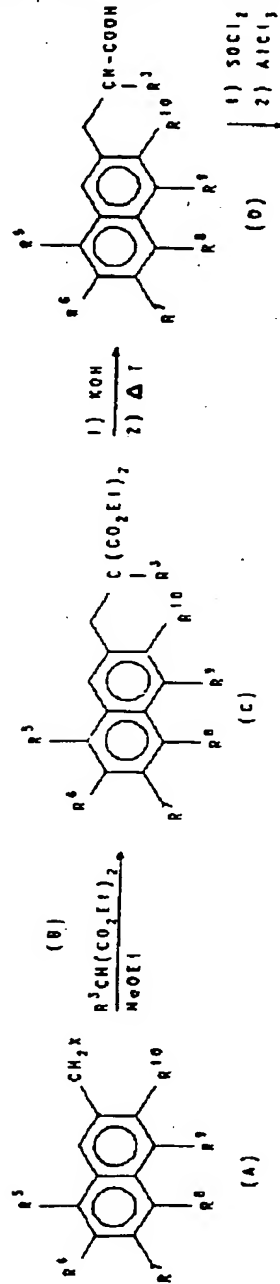
(V)

〔式中、 M^1 は式Iに記載の意味を有しそしてXはハロゲン、好ましくは塩素原子である。〕で表される化合物と反応させそして場合によっては、得られる反応生成物から誘導することを特徴とする、式Iの化合物の製造方

50

法にも関する。

【0040】メタロセンIの製造は、文献から公知の方法で実施しそして以下の式で表される（更に実施例も参

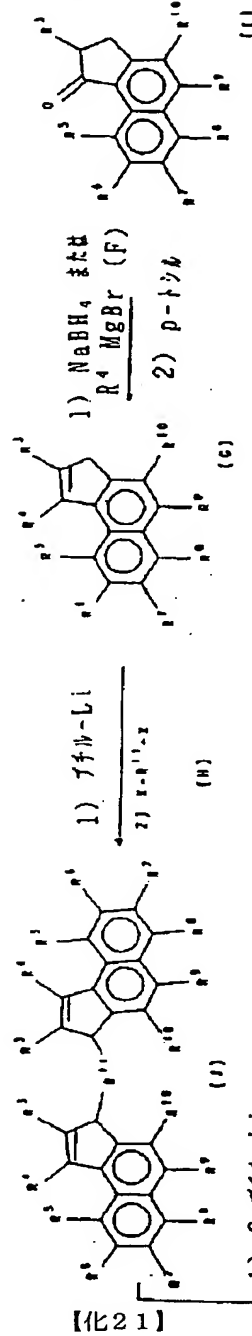


【0042】

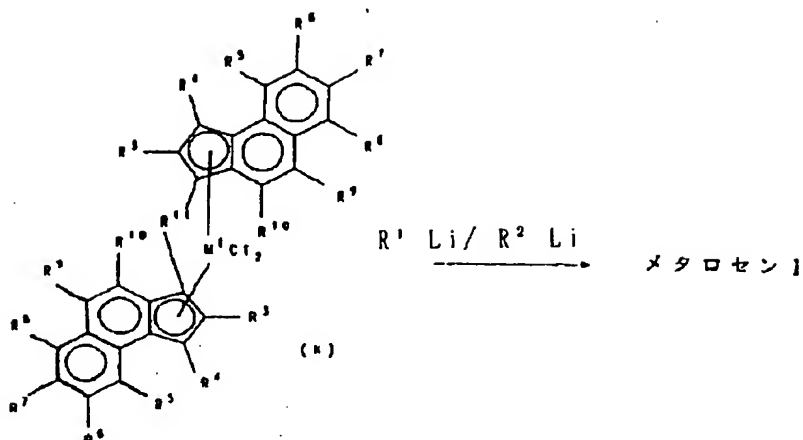
照) :

【0041】

【化20】



【化21】



【0043】x=求核性放出基、例えばハロゲンまたはトシル基

Et=エチル、Bu=ブチル

式Aのナフタレン誘導体は市販で得られるかまたは文献から公知の方法で製造できる〔“Friedel Crafts and Related Reactions (フリーデル・クラフツおよび関連する反応)”、Wiley、ニューヨーク、1964、第II巻、第659～766頁、Bull. Soc. Chim. Belges、58 (1949) 87およびJ. Amer. Chem. Soc.、89 (1967) 2411〕。

【0044】式Cの化合物をもたらし反応は、文献から公知の方法によって、即ち式Bの置換されたマロン酸エステルと塩基性条件のもとで、例えばナトリウムエタノレートのエタノール溶液状態で反応させることによって実施する〔J. Org. Chem. 23 (1958) 1441およびJ. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 3569〕。

【0045】式Cの化合物は、文献から公知の方法でアルカリ金属水酸化物、例えば水酸化カリウムまたはナトリウムにて加水分解しそして得られるジカルボン酸を文献から公知の方法で熱分解することによって脱炭酸し、式Dの化合物をもたらし〔J. Org. Chem. 23 (1958) 1441およびJ. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 3569〕。

【0046】式Eの置換されたベンゾインダノン類をもたらし環化反応は、文献から公知の方法によって、塩素化剤、例えばSOCl₂と反応させて相応する酸クロライドを得そして不活性溶剤中でフリーデル・クラフト触媒にて、例えばメチレンクロライドまたはCS₂中で例えばAlCl₃またはポリリン酸にて環化反応を実施する〔Organometallics 9 (1990) 3098、Bull. Soc. Chim. Fr. 3 (1967) 988およびJ. Org. Chem. 49 (1984) 4226〕。

【0047】式Gのベンゾインデン誘導体をもたらし反

応は、文献から公知の方法によって、不活性溶剤、例えばジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン中でナトリウムボロヒドリドまたはリチウムアルミニウムヒドリドにて還元することによってまたは式Fのアルキル化剤にてまたはリチウムアルキルにてアルキル化することによって相応するアルコールをもたらすそしてアルコールの脱水素化を酸性条件で、例えばp-トルエンスルホン酸または蔞酸にて脱水反応することによってまたは脱水物質、例えば硫酸マグネシウムまたは分子ふるいと反応することによって実施する〔Organometallics 9 (1990) 3098、Acta Chem. Scand. B30 (1976) 527およびJ. Amer. Chem. Soc. 65 (1943) 567〕。

【0048】式Gのベンゾインデン誘導体は、他の合成ルートによって4つの合成段階で製造することもできる。このルートはここでは詳細に説明しないが、置換されたナフタレンから出発する〔Bull. Soc. Chim. Fr. 3 (1967) 988〕。

【0049】式Jの配位子系の製造および式Kのブリッジドキラルなメタロセンをもたらす反応並びに所望のラセミ型の分離は原則として公知である〔オーストラリア特許出願公開第31478/89号明細書、J. Organomet. Chem. 342 (1988) 21、ヨーロッパ特許第0、284、707号および同第0、320、762号〕。この為に、式Gのベンゾインデン誘導体を強塩基、例えばブチルリチウム、で不活性溶剤中で脱プロトン処理しそして式Hの試薬と反応させて、式Jの配位子系を得る。次いでこれを2当量の強塩基、例えばブチルリチウムにて不活性溶剤中で脱プロトン処理し(式IVの化合物)そして相応する四ハロゲン化金属、例えば四塩化ジルコニウムと適用な溶剤中で反応させる。適当な溶剤には脂肪族または芳香族溶剤、例えばヘキサンまたはトルエン、エーテル類溶剤、例えばテトラヒドロフランまたはジエチルエーテル、またはハロゲン化炭化水素、例えばメチレンクロライドがある。

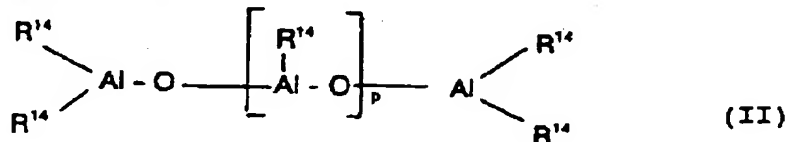
19

ラセミ型およびメソ型は適当な溶剤での抽出または再結晶処理によって分離する。

【0050】式Iのメタロセンをもたす誘導体化反応は文献から公知の方法で実施することができ、例えばアルキル化剤、例えばメチルリチウムと反応させることによって実施することができる[Organometallics 9 (1990) 1539, J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 6263およびヨーロッパ特許第0, 277, 004号]。

【0051】本発明のメタロセンIはオレフィン重合の 10
為の高活性触媒成分である。従って本発明は、式
 $R^a - CH=CH - R^b$

〔式中、 R^a および R^b は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子または炭素原子数1~14の炭化水素基であるかまたは R^a および R^b はそれらが結合する原子と一緒に環を形成し得る。〕で表されるオレフィンを溶液状態で、懸濁状態でまたは気相で-60~200℃の温度、0.5~100barの圧力のもとで遷移金属化合物としてのメタロセンと助触媒から形成される触媒の存在下に重合または共重合することによってオレフィン 20



【0055】〔式中、 R^{14} は互いに同じでも異なっているもよく、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数6~18のアリール基、ベンジルまたは水素原子でありそしてpは2~50、殊に10~35の整数である。〕 30



【0057】〔式中、 R^{14} およびpは上記の意味を有する。〕で表される環状の種類のアミノキサンを助触媒として用いるのが有利である。

【0058】基 R^{14} は好ましくは同じであり、メチル、イソブチル、フェニルまたはベンジル、特に好ましくはメチルである。基 R^{14} が異なる場合には、メチルと水素原子または場合によってはメチルとイソブチルであるのが好ましく、水素原子またはイソブチルは0.01~40%の量で含有されているのが有利である(基 R^{14} の数)。

【0059】アルミノキサンは公知の方法によって色々なルートで製造できる。かゝる方法の一つは、例えばアルミニウム-炭化水素化合物および/またはアルミニウムヒドライド-炭化水素化合物を水(気体、固体、液体または結合した、例えば結晶水)と不活性溶剤(例えばト

20

ポリマーを製造する方法において、メタロセンとして式Iの化合物を使用することを特徴とする、上記方法に関する。

【0052】対掌性メタロセン類は、ラセミ体として使用するのが有利である。しかしながら純粋なR型またはS型を使用することも可能である。光学活性ポリマーはそれらの純粋な立体異性体の状態で使用して製造できる。しかしながらメタロセン類のメソ型は、この化合物中に重合活性中心(金属原子)が、該中心金属の所で鏡面对称である為にもはや対掌性でなくそしてそれ故に高アイソタクチックポリマーを製造することができないので分離すべきである。もしメソ型を分離しない場合には、アタクチックポリマーがアイソタクチック性ポリマーの他に生じる。ある用途——例えば柔軟な成形体——にとっては、このことは全く望ましいことである。

【0053】立体異性体の分離は原則として公知である。本発明によると、式II

【0054】

【化22】

で表される線状の種類および/または式III

【0056】

【化23】

ルエン)中で反応させることより成る。異なるアルキル基 R^{14} を持つアルミノキサンを製造する為には、二種類の異なったアルミニウム-トリアルキル($AlR_3 + AlR'_3$)を、所望の組成に依存して、水と反応させる(S.Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 およびヨーロッパ特許出願公開第302, 424号明細書参照)。

【0060】アルミノキサンIIおよびIIIの正確な構造は知られていない。製造方法の種類に無関係に、全てのアルミノキサン溶液の共通の性質は、遊離状態でまたは付加物として存在する未反応アルミニウム出発化合物の含有量に変化することである。

【0061】メタロセンを重合反応において使用する以前に式(II)および/または式(III)のアルミノキサンにて予備活性化することができる。この処置で、重合活性が

著しく向上しそしてポリマーの粒子形態が改善される。

【0062】遷移金属化合物の予備活性化は溶液状態で実施する。この方法では、不活性炭化水素中にアルミノキサンを溶解した溶液にメタロセンを溶解するのが特に有利である。適する不活性炭化水素は、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素である。トルエンを使用するのが有利である。

【0063】溶液中のアルミノキサンの濃度は約1重量%乃至飽和限界までの範囲、殊に5~30重量%の範囲内である(それぞれの重量%はいずれも溶液全体を基準とする)。メタロセンも同じ濃度で使用することができるが、1molのアルミノキサン当たり 10^{-4} ~1molの量で使用するのが好ましい。予備活性化時間は5分~60時間、殊に5~60分である。予備活性化は-78~100℃、殊に0~70℃の温度で実施する。

【0064】メタロセンは予備重合してもまたは担体に担持させてもよい。重合で用いるオレフィン類(またはその一種類)は予備重合の為に使用するのが有利である。適する担体には例えばシリカゲル、酸化アルミニウム、固体のアルミノキサンまたは他の無機系担体がある。細かいポリオレフィン粉末も適する担体材料である。

【0065】本発明に従って、アルミノキサンの代わりにまたはアルミノキサンの他に式 $R_x NH_{4-x} BR'_4$ 、 $R_x PH_{4-x} BR'_4$ 、 $R_3 CBR'_4$ または BR'_3 の化合物を適する助触媒として使用することができる。これらの式中、xは1~4、殊に3であり、基Rは互いに同じでも異なってもよく、好ましくは同じであり、炭素原子数1~10のアルキル基または炭素原子数6~18のアリール基であり、または二つの基Rはそれらの結合する原子と一緒に環を形成しそして基R'は同じであるかまたは異なり、好ましくは同じであり、アルキル、ハロゲン化アルキルまたは弗素で置換されていてもよい炭素原子数6~18のアリールである。

【0066】特にRはエチル、プロピル、ブチルまたはフェニルでありそしてR'はフェニル、ペンタフルオロフェニル、3,5-ビストリフルオロメチルフェニル、メシチル、キシリルまたはトルイルである(ヨーロッパ特許出願公開第277,003号明細書、同第277,004号明細書および同第426,638号明細書参照)。

【0067】上記の共触媒を用いる場合には、現実の(活性)重合触媒はメタロセンの反応生成物および上記化合物の一種類で構成されている。それ故にこの反応生成物は別の段階で重合反応器の外で適当な溶剤を用いて最初に製造するのが好ましい。

【0068】原則として、ルイス酸性度の為に中性のメタロセンをカチオンに転化しそしてそれ(“不安定な配位”)を安定化するあらゆる化合物が、本発明に従って助触媒として適している。更に助触媒またはそれから形

成されるアニオンは、生じるメタロセン-カチオンと更に如何なる反応もするべきでない(ヨーロッパ特許出願公開第427,697号明細書参照)。

【0069】オレフィン中に存在する触媒毒を除く為に、アルミニウム-アルキル、例えば $AlMe_3$ または $AlEt_3$ を用いて精製するのが有利である。この精製は重合系自体において実施してもよいまたはオレフィンを重合系に導入する以前にアルミニウム化合物と接触させ、次いで再び分離する。

【0070】重合または共重合は公知の様に、溶液状態、懸濁状態または気相中で連続的にまたは不連続的に一段階または多段階で-60~200℃、好ましくは30~80℃、特に50~80℃の温度で実施する。式 $R^a - CH=CH - R^b$ で表されるオレフィンを重合または共重合する。この式中、 R^a および R^b は互いに同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数1~14のアルキル基である。しかしながら R^a および R^b はそれらが結合するC-原子と一緒に環を形成していてもよい。この種のオレフィンの例には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、ノルボルネンまたはノルボルナジエンがある。プロピレンおよびエチレンを重合するのが特に有利である。

【0071】必要な場合には、水素を分子量調整剤としておよび/または活性を向上させる為に添加する。重合系の全圧は0.5~100barである。特に工業的に興味を持たれる5~64barの圧力範囲内で重合するのが有利である。

【0072】この重合では、メタロセンは、1dm³の溶剤あるいは1dm³の反応器容積当たり遷移金属に関して 10^{-3} ~ 10^{-8} モル、殊に 10^{-4} ~ 10^{-7} モルの濃度で使用する。アルミノキサンは、1dm³の溶剤あるいは1dm³の反応器容積当たり 10^{-5} ~ 10^{-1} モル、殊に 10^{-4} ~ 10^{-2} モルの濃度で使用する。上記の他の助触媒をメタロセンの量とほぼ等モル量使用する。しかしながら原則として更に高濃度も可能である。

【0073】重合を懸濁重合または溶液重合として実施する場合には、チグラー低圧法で慣用される不活性の溶剤を用いる。例えば重合を脂肪族または脂環式炭化水素中で実施する。挙げることのできる溶剤の例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンが挙げられる。

【0074】更に、ガソリン留分または水素化ジゼル油留分も使用できる。トルエンも使用できる。重合を液状のモノマー中で実施するのが有利である。もし不活性溶剤を用いる場合には、モノマーを反応器中に気体または液体として配量供給する。

【0075】重合時間は、本発明で使用する触媒系が時間の経過と共に重合活性が僅かしか下がらないことが判

っている、任意である。本発明の方法は、記載したメタロセン触媒系が工業的に興味を有する50~80℃の温度範囲において高分子量で、高立体特異性でそして良好な粒子形態のポリマーを形成するという事実の特徴がある。

【0076】特に、本発明のジルコノセン類は、従来技術の場合にハフノセンが留保していた分子量範囲またはそれを越える分子量範囲を提供する。しかしながらこれらハフノセン類は低い重合活性および非常に高い触媒コストという欠点を有しておりそして製造されるポリマーが悪い粉末形態であるという欠点を有している。

【0077】

【実施例】以下の実施例にて本発明を更に詳細に説明する。略字は以下の意味を有する：

VN=粘度数 (cm^3/g)

M_w = 重量平均分子量 [g/mol] ; ゲルパーミッション・クロマトグラフィーを用いて測定する。

M_w/M_n = 分子量分散性 ; ゲルパーミッション・クロマトグラフィーを用いて測定する。

融点=示差走査熱量測定で測定した融点 (20℃/分の加熱-冷却速度)

II = ^{13}C -NMR-分光分析法で測定したアイソタクチック指数 ($\text{II} = \text{mm} + 1/2 \text{mr}$)

MF I / (230/5) = 熔融流動指数、DIN 53735に従って測定する ; ($\text{dg}/\text{分}$)

BD = ポリマー嵩密度 (g/cm^3)

重合実施例で使用するメタロセン I の合成：

実施例 A

rac-ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデンル) - ジルコニウム-ジクロライド の合成：

I. ジエチル-メチル (2-ナフチルメチル) マロナート (1)

5.15g (22.4mmol) のナトリウムを150mlの無水エタノール中に加熱下に溶解しそして37.3ml (217mmol) のジエチル-メチルマロナートを室温で添加する。270mlのエタノールに50g (217mmol) の2-プロモメチルナフタレン (96%の純度) を溶解した溶液を0℃でゆっくりと滴加しそしてこの混合物を還流下に更に4~5時間加熱する。氷水にこれを注ぎそしてエチルアセテートで抽出処理する。一緒にした有機相を硫酸ナトリウムで乾燥しそして蒸発処理する。油圧式真空ポンプでの減圧下に乾燥した後に、油状残さを0℃でヘキサンと一緒に攪拌する。その際に55g (81%) の化合物 I が結晶化する。

【0078】2. 2-メチル-3-ナフチルプロピオン酸 (2)

50mlの水に23.7g (42.2mmol) の水酸化カリウムを溶解した溶液を、70mlのエタノール中で33.2g (105mmol) の化合物1に添加しそし

てこの混合物を還流下に4時間加熱する。溶剤をストリッピング除去した後に固体残留物をエチルアセテートに取り、水を添加しそしてpHを塩酸で1に調節する。水性相をエチルアセテートで数回抽出処理する。硫酸マグネシウムで乾燥した後に、一緒にした有機相を完全に蒸発処理する。残留物を結晶化の為にヘキサンと一緒に攪拌する。脱炭酸の為に、ベージュ色に着色した固体を、ガスの発生が終了するまで175℃に加熱する。21g (94%) の生成物2がベージュ色に着色した固体として得られる。

【0079】3. 2-メチル-6, 7-ベンゾインデン-1-オン (3)

22mlのチオニルクロライドを湿気の排除下に21g (9.8mmol) の化合物2に添加しそしてこの混合物を30分間、還流下に加熱する。次いで過剰のチオニルクロライドを留去する。残留物を油圧式真空ポンプのもとで揮発性化合物を簡単に除き、次いで不活性ガスとしてのArの雰囲気中で25mlのメチレンクロライドに溶解する。この溶液を、60mlのメチレンクロライドに26g (196mmol) の三塩化アルミニウムを懸濁させた懸濁液にゆっくり滴加し、そしてこの混合物を更に30分の間に還流下に加熱する。これを氷の上に注ぎそしてメチレンクロライドで抽出処理する。一緒にした有機相を硫酸ナトリウムで乾燥しそして蒸発処理する。暗黒色の油状残留物を600gのシリカゲル60にてクロマトグラフィー処理する。8.6g (45%) の化合物3はヘキサン/エチルアセテート (9:3) の移動相混合物にて溶離処理することができる (帯黄色の固体)。

【0080】4. 2-メチル-4, 5-ベンゾイデン (4)

2.2g (59.5mmol) の水素化硼素ナトリウムを、400mlのテトラヒドロフラン/メタノール混合物 (2:1) 中に7.8g (39.7mmol) のインダノン3を溶解した溶液に少しづつに分けて室温のもとで添加し、そしてこの混合物を14時間攪拌する。この溶液をHCl酸氷の上に注ぎそしてエーテルで抽出処理する。一緒にした有機相を水で数回洗浄しそして硫酸ナトリウムで乾燥する。溶剤をストリッピング除去した後に残留するオレンジ色に着色した油状物を240mlのトルエンに溶解しそしてこの溶液を570mg (3.15mmol) のp-トルエンスルホン酸と一緒に15分間、80℃に加熱する。これを室温で数回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥しそして蒸発処理する。残留物を300gのシリカゲル60でクロマトグラフィー処理する。4.7g (65%) のインデン4を、ヘキサン/ジイソプロピルエーテル (20:1) の移動相混合物で溶離処理することができる (無色の油状物)。

【0081】 ^1H -NMRスペクトル (360MHz, CDCl_3) : 8.02 (1, d)、7.84 (1,

25

m)、7.59 (1, d)、7.52 (1, d)、7.38~7.48 (2, m)、7.06 (1, m)、3.42 (2, s)、2.25 (3, d)。

【0082】5. ジメチルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデンニル) シラン (5)

ヘキサンにブチルリチウム溶液を溶解した2.5M濃度溶液10.2ml (25.5mmol) を、50mlのテトラヒドロフランに4.6g (25.5mmol) のインデン4を溶解した溶液に室温で添加し、そしてこの混合物を還流下に1時間の間、加熱する。次いで赤色の

溶液を、10mlのテトラヒドロフランに1.55g (12mmol) のジメチルジクロロシランを溶解した溶液に滴加しそしてこの混合物を還流下に5~6時間加熱する。反応溶液を氷水の上に注ぎそしてエーテルで数回抽出処理する。一緒にした有機相を硫酸ナトリウムで乾燥しそして蒸発処理し、そして残留物を油圧式真空ポンプで乾燥する。これを300gのシリカゲル60でクロマトグラフィー処理する。500gの未反応の出発物質を最初に、ヘキサン/3% エチルアセテートの移動相混合物で溶離することができる。溶剤をストリッピング除去した後に、この配位子系はヘキサンと一緒に撹拌することによって結晶化することができる (異性体)。収量は1.7g (34%、または反応したインデン4を基準として44%) である。

【0083】6. rac-ジメチルシランジイル-ビス (1-メチル-4, 5-ベンゾインデンニル) -ジルコニウム-ジクロライド (6)

ヘキサンに溶解した2.5モル濃度ブチルリチウム溶液4.0ml (10.2mmol) を、20mlのテトラヒドロフランに1.7g (4.1mmol) の配位子系5を溶解した溶液に室温で不活性ガスとしてのArの雰囲気下で添加し、この混合物を室温で14時間撹拌する。溶剤のストリッピング除去後に残留する残留物を油圧式真空ポンプでの減圧下に乾燥しそしてヘキサンで洗浄する。そうして得られる明るい褐色の粉末を油圧式真空ポンプでの減圧下に40~50℃で数時間乾燥しそして、25mlのメチレンクロライドに1.0g (4.0mmol) の四塩化ジルコニウムを懸濁させた懸濁液に-78℃で添加する。この混合物を室温に加温した後に、溶剤をストリッピング除去しそして残留物を、ジルコノセン6のメソ型の除去の為に20mlのトルエンで抽出処理する。次いでトルエン抽出物の残留物を40mlのメチレンクロライドで抽出処理する。この溶液を濃縮して僅かな体積にしそして結晶化させる為に-35℃で放置する。970mg (42%) のジルコノセン6の全部は純粋なラセミ体として数個のフラクションに分離することができる。ラセミ体の¹H-NMRスペクトル (300MHz, CDCl₃) : 7.96 (2, m)、7.78 (2, m)、7.60 (2, d)、7.48~7.56 (4, m)、7.36 (2, d)、7.27 (2,

26

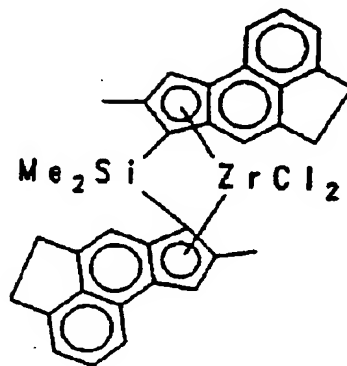
s, β-Ind-H)、2.37 (6, s, Ind-CH₃)、1.36 (6, s, Si-CH₃)。質量スペクトル: 574M⁺、補正崩壊、補正アイソトープ・パターン。

【0084】実施例B

rac-ジメチルシランジイル-ビス (2-メチル-α-アセナフトインデンニル) ジルコニウム-ジクロライド (10) の合成 [Tebble等に類似した分類、"J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950) 3286]

【0085】

【化24】



【0086】1. 2-メチル-α-アセナフトインデン-1-オン (7)

29.7g (129mmol) の2-プロモイソブチル-プロマイドを、320mlのメチレンクロライドに20g (129mmol) のα-アセナフテンを溶解した溶液に添加する。次いで43.5g (324mmol) のAlCl₃を15分の間に、固体配量供給供給ロートを通して添加する。混合物を30分撹拌した後に、氷水の上に注ぎそしてメチレンクロライドで抽出処理する。有機相を水およびNaHCO₃溶液で洗浄しそしてNa₂SO₄で乾燥する。溶剤のストリッピング除去の後に残留する残留物をシリカゲルを用いて短いカラムで濾過する。25g (87%) のインダノン7がヘキサン/エチルアセテート (9:2) にて得られる。

【0087】¹H-NMRスペクトル (CDCl₃, 100MHz) : 8.57 (d, 1)、7.60 (t, 1)、7.35 (d, 1)、7.25 (s, 1)、3.45 (q, 1)、3.40 (s, 4)、2.60~2.95 (m, 2)、1.35 (d, 3)。

【0088】2. 2-メチル-α-アセナフトインデン (8)

250mlのテトラヒドロフラン/メタン-混合物 (2:1) に20g (90mmol) の化合物7を溶解した溶液を、80mlのテトラヒドロフランに3.8g (100mmol) のNaBH₄を懸濁させた懸濁液に滴加する。この混合物を室温で2時間撹拌し、そして1

00mlのエチルアセテートおよび100mlの半濃HClを添加する。この混合物を還流下に10分の間加熱しそしてエチルアセテートで抽出処理する。有機相を水で洗浄しそしてNaSO₄で乾燥する。濃厚化および-35℃に冷却した時に、全部で16.3g(88%)の化合物8が数回のフラクション中に結晶化する。

【0089】3. ジメチルビス(2-メチル- α -アセナフトインデニル)シラン(9)

10.8g(52.4mmol)の化合物8を、実施例A5と同様に脱プロトン化しそしてジメチルジクロロシランと反応させる。有機相を蒸発処理しそして残留物をシリカゲルでクロマトグラフィー処理する。6.2g(51%)の配位子系9がヘキサン/4%エチルアセテートにて得ることができる。

【0090】¹H-NMRスペクトル(CDCl₃, 100MHz): ジアステレオマー対7.1~7.8(m, 芳香族H), 4.0(s, CH), 3.45(s, CH₂), 2.47(s, CH₃), 2.40(d, CH₃), -0.25(s, SiCH₃), -0.35(s, SiCH₃), -0.37(s, SiCH₃)

【0091】4. rac-ジメチルシランジイルービス(2-メチル- α -アセナフトインデニル)-ジルコニウム-ジクロライド(10)

4.9g(10.5mmol)の配位子系9を実施例A/6と同様に反応させる。ラセミ型とメソ型とから1:1の割合で組成される粗生成物をクロロホルムで数回再結晶処理する。1.3g(20%)のラセミ体10を橙黄色の粉末の状態を得る。

【0092】¹H-NMRスペクトル(CDCl₃, 100MHz): 7.0~7.8(m, 芳香族H), 3.1~3.4(m, CH₂), 2.35(s, CH₃), 1.35(s, SiCH₃)

【0093】実施例C

rac-メチルフェニルシランジイルービス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウム-ジクロライド(12)

1. メチルフェニルビス(2-メチル-2, 5-ベンゾインデニル)シラン(11)
ヘキサンにブチルリチウムを溶解した2.5M溶液10.2ml(25.5mmol)を、50mlのテトラヒドロフランに4.6g(25.5mmol)の2-メチル-4, 5-ベンゾインデン(4, 実施例A/4)を溶解した溶液に室温で不活性ガスのArの雰囲気下で添加しそしてこの混合物を還流下に1時間加熱する。次いでこの赤色の溶液を、10mlのテトラヒドロフランに2.3g(12mmol)のメチルフェニルジクロロシランを溶解した溶液に室温で滴加しそしてこの混合物を還流下に8時間加熱する。後処理および精製は実施例A/5と同様に実施する。最初に未反応出発物質をそして

次に1.4g(Siに関して25%)の配位子系11をヘキサン/5%エチルアセテート-移動相混合物を用いて得る(異性体)。

【0094】2. rac-メチルフェニルシランジイルービス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)-ジルコニウム-ジクロライド(12)

ヘキサンにブチルリチウムを溶解した1.2ml(3mmol)の2.5M溶液を、15mlのテトラヒドロフランに1.3g(2.71mmol)の配位子11を溶解した溶液に室温で不活性ガスとしてのArの雰囲気下で添加しそしてこの混合物を夜通し室温で混合する。溶剤をストリッピング除去しそして、空気に極めて敏感である残留物をヘキサンで洗浄しそして油圧式真空ポンプでの減圧下に数時間乾燥する。この粉末を、15mlのCH₂Cl₂に680mg(2.9mmol)を懸濁させた懸濁液に-78℃で添加する。この混合物を室温にゆっくり加温した後に、これをこの温度で更に1時間攪拌しそして溶剤をストリッピング除去する。残留物を最初に少量のトルエンで洗浄し、次いでCH₂Cl₂で抽出処理する。濃縮しそして-35℃にゆっくり冷却した後に、380mg(22%)のジルコノセン12を純粋なラセミ体として結晶化させる(橙黄色の結晶粉末)。続いて生じる混合された分別物(ラセミ体および2種のメソ型)はクロロホルムまたはトルエンでの数回の再結晶処理によって精製することができる。ラセミ体の¹H-NMRスペクトル(100MHz, CDCl₃): 6.8~7.9(m, 芳香族H), 7.4(s, β -Ind-H), 2.4(s, Ind-CH₃), 2.1(Ind-CH₃), 1.3(s, Si-CH₃), 質量スペクトル: 538⁺, 補正崩壊, 補正アイソトープ・パターン。

【0095】実施例D

1. メチルフェニルビス(2-メチル- α -アセナフトインデニル)-イラン(13)

rac-メチルフェニルシランジイルービス(2-メチル- α -アセナフトインデニル)ジルコニウム-ジクロライド(14)の合成

テトラヒドロフランに10.8g(52.4mmol)の2-メチル- α -アセナフトインデン(8, 実施例B/2)を溶解した溶液を、53mmolのブチルリチウムおよび4.9g(26mmol)のメチルフェニルジクロロシランと実施例A/5と同様に反応させる。反応時間は12時間である。この混合物を同様に後処理する。ヘキサン/6%エチルアセテートでのクロマトグラフィーで6.0g(44%)の配位子系13(異性体)が得られる。

2. rac-メチルフェニルシランジイルービス(2-メチル- α -アセナフトインデニル)ジルコニウム-ジクロライド(14)

5.0g(9.4mmol)の配位子系13を19.7

mmolのブチルリチウムとそして次に2.2g (9.4mmol)の $ZrCl_4$ と反応させ、この混合物を実施例A/6と同様に後処理する。残留物をメチレンクロライドで数回再結晶処理してメソ型を除く。1.2g (19%)のメタロセン14を橙黄色の粉末の状態で純粋なラセミ体として得る。

【0096】 1H -NMR ($CDCl_3$, 100MHz): 6.8~7.8 (m, 芳香族-H); 3.0~3.4 (m, CH_2); 2.4 (s, CH_3); 2.1 (s, CH_3); 1.3 (s, $SiCH_3$)。質量スペクトル: 690M⁺、補正崩壊、補正アイソトープ・パターン。

【0097】実施例E.

rac-1, 2-エタンジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) -ジルコニウム-ジクロライド (15) の合成

1. 1, 2-ビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) エタン
ヘキサンにブチルリチウムを溶解した2.5M溶液40ml (100mmol)を、400mlのテトラヒドロフランに18.0g (100mmol)の2-メチル-4, 5-ベンゾインデン4 (実施例A/4)を溶解した溶液に室温で添加しそしてこの混合物を還流下に30分加熱する。9.35g (50mmol)の1, 2-ジブプロモエタンを-78℃で添加する。この混合物を室温に夜通し加温し、塩酸で酸性にした氷水に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出処理する。抽出液を $NaHCO_3$ 溶液で洗浄しそして残留物をシリカゲル60でクロマトグラフィー処理する。未反応出発物質および副生成物 (スピロ化合物)の後で、8.6g (45%)の配位子系14をヘキサン/6%エチルアセテートで溶離することができる。

2. rac-1, 2-エタンジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) -ジルコニウム-ジクロライド (15)

4.2g (10.8mmol)の配位子系14の溶液をブチルリチウムおよび $ZrCl_4$ と、実施例A/6と同様に反応させる。残留物をメチレンクロライド/トルエンでの抽出処理および-35℃での結晶化を黄色の微細結晶粉末の状態で純粋ならラセミ体として1.4g (24%)のメタロセンが得られる。

【0098】 1H -NMR スペクトル (100MHz, $CDCl_3$): 7.3~8.0 (m, 芳香族-H); 7.1 (s, β -H); 3.4~4.1 (m, CH_2C H_2), 2.2 (s, CH_3)。質量スペクトル: 546M⁺、補正崩壊、補正アイソトープ・パターン。

【0099】実施例F

rac-1, 2-ブタンジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) -ジルコニウム-ジクロライド (17) の合成

1. 1, 2-ビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ブタン (16)

18.0g (100mmol)の2-メチル-4, 5-ベンゾインデン (4, 実施例A/4)を10.7g (50mmol)の1, 2-ジブプロモブタン (97%の純度)と反応させそしてこの混合物を実施例E/1と同様に後処理する。ヘキサン/2%エチルアセテートを用いてのシリカゲル60でのクロマトグラフィー処理で、未反応出発物質およびスピロ化合物の後に3.9g (19%)の配位子系16が異性体混合物として得られる。個々の異性体を、ヘキサンの移動相混合物でのおよび次いでヘキサン/1~3%エチルアセテートにて長いカラムでの後続のクロマトグラフィー処理によって分離するかまたは濃厚化することができる。

【0100】2. rac-1, 2-ブタンジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) -ジルコニウム-ジクロライド (17)

1.0g (2.41mmol)の配位子系16 (2種類の異性体)を実施例A/6と同様にブチルリチウムおよび $ZrCl_4$ と反応させる。トルエン/メチレンクロライド (5:1)での抽出処理および濃厚化および-35℃への冷却によってゆっくりとした結晶化で、(ブリッジ部分の追加的なキラリティー中心の為に) rac-およびメソ型の種々の異性体の色々の組成のメタロセン17の結晶フラクション [全部で0.89g (65%)]が得られる。ラセミ体17のフラクション (ジアスターマー対)が更に再結晶処理することによって得ることができる。

質量スペクトル: 574M⁺、補正崩壊、補正アイソトープ・パターン。

【0101】実施例G

rac-ジメチルシランジイルビス (4, 5-ベンゾインデニル) -ジルコニウム-ジクロライド (23) の合成

1. ジエチル-2-ナフチルメチルマロナート (18)

34.7g (217mmol)のジエチルマロナートを実施例A/1と同様に反応させそして後処理する。ヘキサンでの処理で87gの褐色の油状化合物18が得られる。

2. 3-ナフチルプロピオン酸 (19)

87gの化合物18をKOHで処理しそして熱処理しそして実施例A/2と同様に熱処理する。36g (83%)の化合物19がベージュ色に着色した粉末として得られる。

3. 6, 7-ベンゾインダー1-オン (20)

33.6g (168mmol)の化合物19を実施例A/3と同様に $SOCl_2$ および $AlCl_3$ と反応させる。環化反応の反応時間は40℃で15分である。クロマトグラフィー処理 (カラムで一部分解する)で9.4

31

g (30%) の帯黄色の固体 (一部油状) としてインダノン20を得る。

【0102】¹H-NMRスペクトル (100MHz、CDCl₃) : 9.15 (dd、1、芳香族-H) ; 7.35~8.1 (m、5、芳香族-H)、3.2 (m、2、CH₂) ; 2.80 (m、CH₂)。

4. 4, 5-ベンゾインデン (21)

9.4g (51.6mmol) のインダノン20を実施例A/4と同様に還元する。脱水を6gのMgSO₄を添加して蒸留装置中で実施する。2.6g (30%) のインデン21を無色の蒸留液の状態で0.6~0.9mbarのもとで110℃でもたらされる。このものは室温で固体である。

【0103】¹H-NMRスペクトル (100MHz、CDCl₃) : 7.35~8.2 (m、7、芳香族-HおよびCH) ; 6.70 (dt、1、CH) 3.55 (t、CH₂)。

5. ジメチルビス (4, 5-ベンゾインデニル) シラン (22)

3.25g (19.6mmol) のインデン21を実施例A/5と同様に反応させる。600gのシリカゲル60でのクロマトグラフィー処理で、ヘキサンおよびヘキサン/エチルアセテート (20:1) にて出発物質に加えて1.8g (47%) の配位子系22 (異性体) が得られる。

【0104】¹H-NMRスペクトル (100MHz、CDCl₃) : 7.3~8.2 (m、芳香族-H)、6.6~6.9 (m、CH)、3.5~4.1 (m、CH)、-0.35~0.20 (数個のシングレット、SiCH₃)。

表1

実施例	温度 (°C)	メタロセン量 [mg]	MAO量 [mmol]	収量 [kg]	活性 [kg (pp)/g (メテン) x 時]	VW [cm ³ /g]	MPI / (230/5) [dg/分]
1	70	5.2	60	2.24	431	288	5.6
2	50	7.3	60	1.72	235	444	2.4

実施例	M _w / M _n	M _w [g/mol]	融点 (°C)
1	1.8	330,000	147
2	2.0	540,000	149

MAP=メチルアルミノキサン

PP=ポリプロピレン

実施例3および4

乾燥した24dm³の反応器をプロピレンでフラッシュ洗浄し、減圧処理しそして12dm³の液状プロピレンを導入する。次いで25cm³のメチルアルミノキサントルエン溶液 (37mmolのAlに相当する、平均

32

6. rac-ジメチルシランジイルビス (4, 5-ベンゾインデニル) -ジルコニウム-ジクロライド (23)

1.6g (4.12mmol) の配位子22を実施例A/6と同様にブチルリチウムおよびZrCl₄と反応させる。メチレンクロライドでの抽出処理の後に520 (23%) のメタロセン23を、ラセミ体 (黄橙色粉末) として-35℃で単離できる。

【0105】¹H-NMRスペクトル (100MHz、CDCl₃) : 7.2~8.0 (m、芳香族-H)、7.2 (d、β-CH)、6.4 (d、α-CH)、1.2 (s、SiCH₃)。

重合例:

実施例1および2

乾燥した16dm³の反応器を窒素でフラッシュ洗浄しそして10dm³の液状プロピレンを導入する。次いで、表1に記載のメチルアルミノキサンの量の2/3をトルエン溶液として添加しそしてその混合物を30℃で15分撹拌する。

【0106】これと平行して、メチルアルミノキサンの1/3にメタロセンのジメチルシリルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) -ジルコニウム-ジクロライドを溶解したトルエン溶液を製造しそしてこの溶液を15分間放置することによって予備活性化してもよい。この溶液を次いで反応器に導入しそして理論温度に加熱することによって重合を開始する。この反応混合物は、1時間後に冷却および圧力開放することによって反応を中止させる。得られるポリマーの収率および分析データを表1に示す:

オリゴマー度 p=18) を撹拌下に添加しそしてこの反応混合物を30℃で15分撹拌する。

【0107】これに平行して、表2に記載した量のメタロセンのrac-ジメチル-シランジイル-ビス (2-メチル-α-アセナフトインデニル) ZrCl₂をメチルアルミノキサンの10cm³のトルエン溶液 (15mmolのAl) に溶解しそしてその溶液を実施例1に従

33

って予備活性化しそして重合に使用する。重合は実施例1に記載したのと同様に実施する。重合およびポリマー

表2

実施例	メタロセン量 [mg]	重合温度 (°C)	重合時間 [時]	活性 [kg (pp)/ g(メ タロセン) × 時]	VW [cm ³ /g]	MFI/ (230/5) [dg/分]
3	4.2	70	1	285	239	16.0
4	7.1	50	1.5	69.4	452	1.1

実施例	M _w [g/mol]	M _w /M _n	融点 (°C)
1	248,500	2.0	149
2	521,000	2.1	150

34

の試験の詳細を表2に示す：

実施例5～9

実施例3を繰り返す。しかしながら表3に掲載したメタ

ロセンを使用する。重合の結果を同様に表3に示す。

表3

実施例	メタロセン	メタロセン 活性 ¹⁾	VN (cm ³ /g)	MFI (230/5) [dg/分]	M _w [g/mol]	M _w / M _n	融点 °C
5	3.5mg のrac-Ph(Me)Si- ビス(2-メチル-4,5-ヘンソイン デニル)-ジルコウム-ジクロライド	236	355	3.1	431,500	2.2	150
6	4.7mg のrac-Ph(Me)Si- ビス(2-メチル α-アセフトイン デニル)-ジルコウム-ジクロライド	218	298	4.5	330,000	2.0	148
7	3.0mg のrac-1,2-エタン ビス(2-メチル-4,5- ヘンソインデニル)- ジルコウム-ジクロライド	505	198	26.5	219,000	2.3	145
8	4.3mg のrac-1,2-ブタ ンジイルビス(2-メチル-4,5- ヘンソインデニル)- ジルコウム-ジクロライド	422	279	5.7	321,000	2.1	146
9	2.8mg のrac-Me ₂ Si- ビス-4,5-ヘンソインデニル)- ジルコウム-ジクロライド	438	117	205	124,500	2.0	141

実施例10

実施例3と同様に実施するが、2.6mgのメタロセンをしゆしそして2.5Nd m³の水素を反応器に追加的に導入する。メタロセン活性は496kg (PP) / g (メタロセン) × 時である。VN=187cm³ / g、

MFI (230/5) = 28.5 dg / 分、融点=154°C。

【0108】実施例11

実施例10と同様に実施するが、水素の量が25Nd m³である。メタロセン活性は598kg (PP) / g

(メタロセン) × 時である。VN = 105 cm³/g、
融点 = 149℃。

【0109】実施例12

実施例3と同様に実施するが、2.8mgのメタロセンのrac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウム-ジクロライドを使用しそして水素の量は15 Ndm³である。

【0110】メタロセン活性は647 kg (PP)/g (メタロセン) × 時である。VN = 147 cm³/g、
融点 = 148℃。実施例10~12は本発明のメタロセンの場合には分子量調整の為の水素に良好に応答することを実証している。

【0111】実施例13

乾燥した24 dm³ 反応器をプロピレンでフラッシュ洗浄し、2.4 Ndm³の水素および12 dm³の液状プロピレンで満たす。次に、35 cm³のメチルアルミノキサン-トルエン溶液(52 mmolのAlに相当する、メチルアルミノキサンの平均オリゴマー度n=19)を添加する。これに平行して、3.9mgのrac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-ジルコニウム-ジクロライドを、13.5 cm³のメチルアルミノキサン-トルエン溶液(=20 mmolのAl)に溶解しそしてこの溶液を5分間放置することにより予備活性化する。

【0112】この溶液を反応器に導入しそして重合を100gのエチレンの連続的添加下に60℃で1時間実施する。メタロセン活性は409 kg (ポリプロピレン)/g (メタロセン) × 時(h)であり、このランダム-コポリマーのエチレン含有量が5.7重量%である。

【0113】VN = 407 cm³/g、M_w = 508, 500 g/mol、M_w/M_n = 2.4、融点 = 135℃。¹³C-NMRスペクトルコピーによると、エチレンは主として孤立した状態で(ランダムに)組入れられている。

【0114】実施例14

乾燥した150 dm³ 反応器を窒素でフラッシュ洗浄し、芳香族化合物が除かれておりそして100~120

℃の沸点範囲を有している80 dm³のガソリン留分で20℃において満たす。

【0115】次に、気体空間から窒素をプロピレンでのフラッシュ洗浄で除きそして50リットルの液状プロピレンおよび64 cm³のメチルアルミノキサン-トルエン溶液(100 mmolのAlに相当する、p=19)を添加する。この反応器内容物を50℃に加熱しそして反応器ガス空間中の水素含有量を水素の配量供給により0.2%に調整しそして次いでこの含有量を全重合過程の間、後から配量供給することによって一定に維持する(ガスクロマトグラフィーによりオンラインでチェックする)。

【0116】14.9mgのrac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-ジルコニウム-ジクロライドを、32 cm³のメチルアルミノキサン-トルエン溶液(=50 mmol)に溶解しそしてこの溶液を反応器に導入する。

【0117】重合を第一段階で65℃で6時間実施する。第二段階に3kgのエチレンを50℃で速やかに添加しそしてこの温度で更に4時間重合した後に、反応をCO₂ガスで中止する。23.9gのブロック-コポリマー粉末が得られる。VN = 398 cm³/g、M_w = 387, 500 g/mol、M_w/M_n = 4.5、MFI (230/5) = 14.5 dg/分。

【0118】このブロックコポリマーは10.6重量%のエチレンを含有している。分別にて26.9重量%のエチレン/プロピレン-ゴム含有量が判った。このゴムのガラス転移温度は-48℃である。

【0119】実施例15

実施例10と同様に実施するが、100 Ndm³の水素を使用する。メタロセン活性は605 kg (PP)/g (メタロセン) × 時であり、VNは17 cm³/gでそして融点は150℃であった。

【0120】実施例15は、未だ比較的の僅かな量の水素にて、本発明のメタロセンを用いてワックスが製造できることを示している。

フロントページの続き

(72)発明者 アンドレアス・ウインター
ドイツ連邦共和国、グラスヒュツテン/タ
ウヌス、タウヌスブリック、10

(72)発明者 フランク・キューバー
ドイツ連邦共和国、オーバーウアゼル、プ
ライビスコプフストラーセ、10